

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-148615

(43)Date of publication of application : 15.06.1993

---

(51)Int.Cl. C23C 10/28  
B22F 3/24  
C21D 1/38  
C23C 12/02  
C23C 26/00  
C25D 5/50

---

(21)Application number : 03-329499

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 18.11.1991

(72)Inventor : SAITO NAGAO  
MORI NAOTAKE

---

(54) TREATMENT FOR SURFACE OF METALLIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively form a rigid coated layer with a sufficient thickness free from defects such as dimensional changes, deterioration in the hardness (strength) of a base metal and film peeling caused by holding the temp. of the whole body of the metallic materials of a base metal to a high one.

CONSTITUTION: The surface of a base metal constituted of metallic materials is coated with metallic or nonmetallic materials. After that, the deposits are remelted for each minute area by pulse electric discharge machining in liq., gas or vacuum, by which the base metal and the coated materials, are diffused and mixed to form a dense coated layer on the surface of the base metal. As the coating materials, metals, alloys, nonmetallic elements, ceramics, carbides, nitrides, borides or the like are used. As the coating means for the coating materials, a thermal spraying method, an electrodeposition method, a low temp. depositing method, a discharge precipitating method using an electrode easy to consume or the like are used. As for the pulse electric discharge machining, it is executed preferably by using an electrode hard to consume as a minus electrode. The material called as a functionally gradient material in which the coating of the coating materials and pulse electric discharge machining are executed per layer and the coated layer is provided with gradient properties can also be manufactured.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3093846

[Date of registration] 28.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-148615

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 10/28		8116-4K		
B 2 2 F 3/24	1 0 2 Z			
C 2 1 D 1/38	Z			
C 2 3 C 12/02		8116-4K		
26/00	E			

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-329499

(22)出願日 平成3年(1991)11月18日

(71)出願人 390014535

新技術事業団

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

(72)発明者 齋藤長男

愛知県春日井市岩成台9丁目12番地の12

(72)発明者 毛利尚武

愛知県名古屋市天白区八事石坂661八事住宅

(74)代理人 弁理士 中村 尚

(54)【発明の名称】 金属材料の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 母材の金属材料全体を高温に保つことにより生ずる寸法変化、母材の硬度(強度)の低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも十分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する強固な被覆層を安価に形成する。

【構成】 金属材料からなる母材表面に金属又は非金属材料を被覆した後、液中、気体中又は真空中でパルス放電加工によって該堆積物を微小領域ごとに再熔融させることにより、母材と該被覆材料を拡散、混合することにより、母材表面に緻密な被覆層を形成する。被覆材料として、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物などが用いられる。被覆材料の被覆手段として、溶射法、電着法、低温蒸着法、消耗し易い電極を用いた放電析出法などが用いられる。パルス放電加工は、消耗しにくい電極をマイナス極として行うのが好ましい。被覆材料の被覆とパルス放電加工とを1層毎に行い、被覆層に傾斜性を持たせいわゆる傾斜機能性材料も製造できる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 金属材料からなる母材表面に金属又は非金属材料を被覆した後、液中、気体中又は真空中でパルス放電加工によって該堆積物を微小領域ごとに再熔融させることにより、母材と該被覆材料を拡散、混合し、母材表面に緻密な被覆層を形成することを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【請求項2】 被覆材料が、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物の1種又は2種以上からなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 被覆材料の被覆手段が、溶射法、電着法、低温蒸着法、消耗し易い電極を用いた放電析出法のいずれかである請求項1に記載の方法。

【請求項4】 パルス放電加工は、消耗しにくい電極をマイナス極として行う請求項1に記載の方法。

【請求項5】 被覆材料の被覆とパルス放電加工とを1層毎に行い、被覆層に傾斜性を持たせる請求項1に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

【0001】本発明は金属材料の表面処理技術に係り、より詳しくは、母材の寸法変化や熱履歴の問題がなく、表面に耐熱性、耐食性、耐摩耗性、硬度など所望の特性を有する緻密な層を形成する表面処理方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、金属表面に耐摩耗性、耐食性などを与えるための手段として、CVD(化学蒸着)、PVD(真空蒸着)、電着、窒化、電気化学的めっき、無電解めっき等が知られている。

【0003】しかし、CVD、PVDはいずれも、母材の温度を360℃以上、1100℃程度まで上昇してコーティングするため、母材が寸法変化又は硬度低下を生じるという欠点があることは、広く知られている。硬化層も数μmと薄い。また、窒化も、鋼材を500℃程度にまで加熱して処理するという難点がある。

【0004】電着による表面は、母材に析出金属が単に堆積若しくは析出するだけであり、拡散していないため、剥離し易いことは良く知られており、また水素脆性を生ずるなどの欠点がある。電気化学的めっき、無電解めっきの場合も同様である。

【0005】溶射により母材表面に堆積させたものは、多孔質で且つ剥離し易いことは既に知られている。また、これをレーザー光で再熔融させようとしても、入熱がスポットの位置により不均一となり、またビーム進行の境界に条痕を発生するため、美しい表面を得ることができない。また、レーザー光等では、図1に示すような三次元の加工形状には、構造上、適用困難である。

【0006】また、従来の表面処理法では、拡散が殆ど生じないので、ファインセラミックスなどの拡散しにくい材料を十分な厚さ(例、数10μm～100μm)でコー

ティングすることは困難である。

【0007】本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、母材の金属材料全体を高温に保つことにより生ずる寸法変化、母材の硬度(強度)の低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも十分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する強固な被覆層を形成し得る表面処理方法を提供することを目的とするものである。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者らは、まず、金属材料全体を高温に曝す必要のない表面処理方法について鋭意研究を重ねた。その結果、金属材料の表面に母材の温度を高温に加熱しない方法で被覆材料を堆積しておき、その堆積物を微視的に、すなわち、微小領域にて再熔融して母材に拡散、混合させることができるならば、母材の変形も硬度低下も発生せず、しかも、強固な被覆層が形成できるとの知見を得た。

【0009】そこで、そのような微視的に堆積物を再熔融し得る方策について更に研究を重ねたところ、パルス放電加工を適用することにより可能であることを見出した。放電加工は、放電現象を利用して形状を除去加工する加工法として一般に良く知られている加工法であるが、本発明者らは、放電のエネルギーによって堆積物を微視的に再熔融するという全く新規な利用法を開発したのである。

【0010】すなわち、本発明は、金属材料からなる母材表面に金属又は非金属材料を被覆した後、液中、気体中又は真空中でパルス放電加工によって該堆積物を微小領域ごとに再熔融させることにより、母材と該被覆材料を拡散、混合し、母材表面に緻密な被覆層を形成することを特徴とする金属材料の表面処理方法を要旨とするものである。

【0011】以下に本発明を更に詳細に説明する。

**【0012】****【作用】**

【0013】前述のように、金属材料の表面に溶射、電着、蒸着、放電析出により被覆材料を付着、析出し、堆積させることは知られている。なお、放電析出法とは、本発明者らが先に提案した表面処理法であり(「1991年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集」(1991年3月26日)p.463)、析出すべき導電性材料を圧粉体として成形し、放電加工の電極として用いて加工することにより、相手側金属に圧粉体材料を析出させる方法である。しかし、これらの堆積物は、母材中に拡散しないため、付着強度が弱い。

【0014】本発明は、このような堆積物に対し、パルス放電を放電加工の手法により液中、気体中又は真空中で加えることによって、母材の平均温度を殆ど上昇させることなく、部分的(放電点)に高温の発生により、再熔融し、母材に拡散させるものである。

【0015】本発明において、金属材料の表面に被覆材料を被覆する手段としては、特に制限はないが、母材を高温度に曝さない方法が推奨される。例えば、前述の溶射法、電着法、低温蒸着法、消耗し易い電極を用いた放電析出法などが挙げられるが、これらに制限されないことは言うまでもない。後工程として行うパルス放電加工との関係からすれば、放電析出法が好ましい。

【0016】被覆材料としては、様々な金属材料又は非金属材料が可能であり、例えば、金属又は合金、非金属元素、セラミックス、炭化物、窒化物、硼化物などである。具体的には、硬質材料として、WC、TiC、TaC、ZrC、SiCなどの炭化物、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>などの硼化物、TiN、ZrNなどの窒化物など(ファインセラミックス)を単体で若しくは焼結助剤を加えた状態で被覆できる。また、W、Moなどの金属材料やAl、Ti、Ni、Cr、Coなどの耐食性材料も利用できる。更に、ダイヤモンド、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の如く、導電性はなくとも、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉、クロム粉、銅粉などの導電性材料と混合して被覆しても良い。要するに、付与させる表面特性の関係で材料を選択すれば良い。

【0017】金属材料の表面に被覆材料を被覆した後、パルス放電加工を微視的に又は微小領域ごとに適用して、堆積物を再溶解し、母材に拡散、混合させる。このパルス放電加工は、液中、気体中、真空中のいずれでも実施でき、堆積物を一方の電極とし、他方の電極との間で放電を発生させる。

【0018】パルス放電加工に際しては、消耗しにくい電極を使用し、また堆積物に近い組成の電極を使用するのが望ましい。例えば、金属材料表面にWCを主体として堆積させた場合、WC-Coを焼結した材料(例、バイトのチップ材料)を電極に用いる。

【0019】放電は、1秒間に数百回から数万回程度で発生させる。加工面は小さい微視的な放電痕の累積した表面である。放電痕電流密度は、微小な面積であるが、数万A/cm<sup>2</sup>と高く、高温高圧を数10 $\mu$ s～1000 $\mu$ s程度の短時間で生ずる。放電点の表面温度は、その材料の沸点程度となり、その点の圧力は数1000kgf/cm<sup>2</sup>となり、溶解した一部分は飛散するものもあるが、残った部分は再溶解し、母材に拡散する。放電時間が短時間のため、放電点が直ちに冷却され、母材の平均温度は上昇することがない。

【0020】パルス放電加工の好ましい条件は、電源電圧：60～100V、パルス放電電流値(I<sub>p</sub>)：1～100A、パルス幅( $\tau_p$ )：5～2000 $\mu$ s、休止時間( $\tau_r$ )：5～2000 $\mu$ sである。一般的に、パルス放電電流値I<sub>p</sub>が小さい時、例えば、I<sub>p</sub>=3Aなどでは $\tau_p$

=16 $\mu$ s、I<sub>p</sub>が大きい時、I<sub>p</sub>=50Aなどでは $\tau_p$ =2000 $\tau_s$ のように、I<sub>p</sub>の小さい時は $\tau_p$ も短かく、I<sub>p</sub>の大きい時は $\tau_p$ を長くとる。

【0021】本発明の表面処理方法によれば、低廉な炭素鋼などの鉄鋼材料等の金属材料の表面に、耐熱性、耐食性、耐摩耗性、硬度など所望の特性を有する緻密な層を形成することができる。ファインセラミックスのように鋼材の中に拡散しにくい材料であっても、再溶解によって母材に対する拡散と密着性を強固にすることができる。また、Al、Ti、Ni、Cr、Coのように鉄鋼材料に固溶し易い材料でも、パルス放電処理すれば、なお一層強固な表面処理が可能となる。すなわち、放電析出の速度を速くするために大電流を用いて高速放電析出を行う場合、Al、Ti、Ni、Cr、Coのように鉄鋼材料に固溶し易い材料であっても、母材への拡散が不十分であり、また析出状態も凹凸が激しくなるが、パルス放電処理によれば再溶解による拡散が促進される。また、電着や電気めっき法により大電流密度でめっき速度を上げると、荒く密着力の小さいめっき層しか得られないが、パルス放電加工を行うと、密着力の大きい表面層を形成することができる。ダイヤモンド、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの非導電性の硬質材料に鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉、クロム粉、銅粉等の導電性金属を混入してコーティングしたものに、パルス放電処理を行うと、導電性金属が再溶解して非導電性硬質材料が強固に母材表面に固着される。

【0022】また、傾斜性を持つ材料を製作することもできる。傾斜性材料とは、例えば、母材を金属材料とし、母材側から次第にファインセラミックスの含有割合が多くなり、材料表面をファインセラミックスの含有割合を著しく高めたような材料である。このような傾斜性材料は、単に金属材料とファインセラミックスとを接合若しくはコーティングした材料に比べ、温度上昇があっても膨張係数の著しい差異による接合面の剪断応力の発生や曲げ応力の発生が少ないため、高温で使用中の破断等が生じにくい。これは、温度上昇による熱膨張が発生しても、応力としては緩和されるためである。

【0023】次に本発明の実施例を示す。

【0024】

【実施例1】Alの粉末を圧縮して一方の電極として、図1に示す要領で、放電析出により母材(S50C、調質材)の表面にFe-Al合金層を得た。Al圧粉体を使用したのは、Alを粉体にして用いると、見掛けの熱伝導率が1/2～1/3に下がり、また電極材料の強度も弱くなるため、放電によって母材金属に堆積し易いからである。放電加工条件を

【表1】

項 目	A1圧粉体による放電析出加工条件
電極	A1圧粉体、成形圧力：4 ton、その他：表3参照
被加工材	S50C(調質材)
加工液	ダイヤモンドEDF
電極極性	(-)
加工条件	$I_p$ : 10 A、 $\tau_p$ : 256 $\mu$ s、 $\tau_r$ : 256 $\mu$ s
加工時間	5 min

に示す。

【0025】得られた合金層のEPMAによる分析結果を図2に、X線回折による分析結果を図3に示す。図2より、電極材料のA1が傾斜性を持ちながら(表面に多く内部に少ない)、厚さ30  $\mu$ mで加工面に存在している。また、図3より、極めて強い $AlFe_3Co_{0.5}$ のピークが見られる。この化合物は耐酸化性に優れた金属間化合物として知られている。このように、A1の場合は放電析出により十分な表面処理が可能である場合がある。

【0026】しかし、ファインセラミックス(WC、TiC、TaC、ZrC、SiC、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、TiN、ZrNなど)や、W、Moなどのように高融点の材料は、放電析出だけでは母材の内部まで十分に拡散させることが困難である場合が多い。そこで、本例では、そのうちのWCを放電析出させ、これにパルス放電加工処理を適用した場合について示す。

【0027】まず、WC粉(平均粒径3  $\mu$ m)をFe粉末

(平均粒径9.8  $\mu$ m)と1:1の割合で混合し、圧縮成形(圧縮圧力4 t/cm<sup>2</sup>)を施して圧粉体とした。これを銅の丸棒に導電性接着剤にて接着し電極とした。次いで、炭素鋼(S55C生材)を母材とし、加工条件( $I_p$ 、 $\tau_p$ 、 $\tau_r$ )を変化させて、図1に示す要領にて放電加工実験を行った。

【0028】その結果、D.F(デューティーファクター)が比較的大きい加工条件では、放電によるアークが集中し電極が破壊されたが、D.Fが1.5%以下の条件でWC電極は崩れることなく安定して消耗し母材表面に付着した。そのときの加工条件は、 $I_p$ =20 A、 $\tau_p$ =16  $\mu$ s、 $\tau_r$ =1024  $\mu$ sである。

【0029】加工後の試料表面にX線回折を行った結果、図4に示すように、WCのピークが現われた。加工時間によるWCの付着量(母材表面からの高さ)を焦点深度法により測定した結果、

【表2】

加工時間 \ 加工高さ	20分	30分	50分	90分
中心部( $\mu$ m)	6.6	11.1	19.6	51.9
縁部( $\mu$ m)	5.5	27.1	80.7	65.4

に示すように、加工時間を長くすることにより、母材表面のWCの付着量が増加する。母材表面に付着したWCは、付着力が弱く、ドライバー等でこすると剥離してくる程度のものであった。

【0030】次に、前記の放電加工により得られた材料に、以下の要領でパルス放電加工を実施した。

【0031】まず、WC-C<sub>o</sub>焼結体を導電性接着剤にて銅丸棒に接着し電極(仕上げ電極)とした。次いで、こ

の仕上げ電極を用いて、母材表面に付着したWC、Fe堆積層の上からパルス放電加工を行った。加工条件は、母材を加工しすぎないように、電極極性をマイナスとし、 $I_p$ 、 $\tau_p$ 、 $\tau_r$ を変化させ、図5に示す回路構成で加工した。パルス波形(矩形波)を図6に示す。加工後、表面をX線回折した結果を図7に示し、その解析結果を

【表3】

7

8

$I_p$ $\tau_p(\tau_r)$	20	10	3
16(1024)	×	○	○
64(256)	○	○	○
1024(1024)	○	○	○

(注) ×: WCは検出されない

○: WCが検出された

に示す。同表に示すように、パルス幅( $\tau_p$ )が短く、電流値( $I_p$ )が高く、加工時間が長いと、堆積物が消出するが、 $\tau_p$ がやや長く、電流値( $I_p$ )がやや低い条件では、WC-Feの堆積物の飛散を少なくすることができ、WCが検出された。

【0032】放電析出では、図8(断面顕微鏡写真)に示すようにWC-Feの付着力は弱い、これにパルス放電加工を行うと、図9(断面顕微鏡写真)及び図10(断面SEM写真)に示すようにWCが母材に拡散していることが確認された。

【0033】また、断面で表面からの距離とビッカース硬さ(Hc)の関係を図11に示す。通常のWC-Co合金の硬度はHv800~1400程度であり、本実験ではそれと同程度の表面処理層の硬度(Hv1000~1400)(S55Cの焼入硬度はHv800強である)が認められた。また、本実験においてHv1000以上を得られる厚みは60 $\mu$ m程度で、厚みが大きい。

【0034】

【実施例2】母材を鋼材(特殊工具鋼)とし、ファインセラミックスとしてTiB<sub>2</sub>、助剤としてFe粉を混合した粉体電極を使用した。まず、図12の如く、粉体電極による放電析出によって積層した。積層後、パルス電加工を行った。その際、積層とパルス放電加工を1層毎に行う場合と、積層を全部終了した後にパルス電加工を行う場合の2通りで行った。

【0035】その結果、表面から徐々にTiB<sub>2</sub>の含有量が減少する被覆層を持った傾斜性材料が得られた。また、前者の方が手間がかかるが、付着力等は強靱であった。なお、表面部のビッカース硬さはHv=2000~2500、母材に近い個所のビッカース硬さはHv=550~600であった。

【0036】

【実施例3】母材を鋼材(特殊工具鋼)とし、硬質材料としてダイヤモンド粉末及びコバルト粉末を混合した粉体電極を使用した。まず、図13の如く、粉体電極による放電析出によって積層した。積層後、パルス放電加工を行った。その際、積層とパルス放電加工を1層毎に行う場合と、積層を全部終了した後にパルス電加工を行う場合の2通りで行った。

【0037】その結果、表面から徐々にダイヤモンドの含有量が減少する被覆層を持った傾斜性材料が得られた。なお、表面部(ダイヤモンドの多い個所)のビッカース硬さはHv=3500~4000、母材に近い個所のビッカース硬さはHv=550~600であった。

【0038】

【実施例4】図1に示すような加工を行って、型の内面にファインセラミックス若しくはWC-Coなどで緻密な被覆層を形成した。まず、図1に示すように電極に銅又はグラファイトなどの通常低消耗放電加工に用いられる材料を利用して、三次元形状加工を行った。その後、加工物の内面に、TiB<sub>2</sub>粉末にコバルト粉を20%程度混合した溶射を行った。その厚みは100 $\mu$ m程度である。溶射膜は図14に示すようにやや不規則に堆積している。

【0039】そして、再び、図1に示した電極(先に使用したものでも、形状寸法を修正したもの、或いは多少小さ目の電極でもよい)で、放電加工機を使用してパルス放電加工処理を行った。この加工条件は、 $I_p=3$ A、 $\tau_p=64\mu$ s、 $\tau_r=256\mu$ s、放電電圧=100V前後である。加工物表面は図15に示すように高い形状精度で被覆されたキャビティが得られた。この加工によると、高温注湯を行うダイカスト金型を作ることができる。

【0040】ここで、多少小さ目の電極を使用してパルス放電仕上げを行う場合は、放電加工でよく知られている揺動加工(電極を水平方向に偏心運動をさせ、電極寸法よりも偏心寸法だけ大きく加工する方法で、これにより側面及び底面の仕上げ面粗さが工場する)と同様にして行う。

【0041】本実施例のこの方法は、通常の加工法では加工困難なキャビティの形状を放電加工しておき、その内面にファインセラミックス等の材料を溶射等により堆積させ、その上をパルス放電加工によって再熔融させるものである。他のレーザーや高周波加熱等によって熔融させることは不可能若しくは困難であり、本発明の極めて大きな利点である。

【0042】なお、上記実施例では、被覆材料の被覆手段として放電析出や溶射法を利用したが、電着法、低溫

蒸着法などの他の手段も利用でき、また各種被覆手段を組み合わせる利用できることは言うまでもない。

#### 【0043】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、母材の寸法変化、硬度(強度)低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも十分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する緻密で強固な被覆層を容易に形成することができる。例えば、高温用タービンプレードの高温ガス又は蒸気射突部や、高温熔融金属湯を鑄込むダイキャビティー部分、溶湯鍛造金型のショットブラストノズル部分やその他の部分(例えば射出成形機管部分など)、また鋼製金型の切刃部分のみにファインセラミックスをコーティングする等に利用できる。

【0044】また、母材上に表面まで組成が徐々に変化するいわゆる傾斜機能膜を持った傾斜機能材料も安価に製造できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】圧粉体電極による放電析出の要領を説明する図である。

【図2】実施例1において放電析出により得られたAl被覆層のEPMAによる分析結果を示す図である。

【図3】実施例1において放電析出により得られたAl被覆層のX線回折による分析結果を示す図である。

【図4】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層のX線回折結果を示す図である。

【図5】パルス放電加工の回路構成を説明する図であ

る。

【図6】パルス放電加工のパルス波形を示す図である。

【図7】実施例1においてWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られたWC-Fe被覆層のX線回折結果を示す図である。

【図8】実施例1において放電析出により得られた試料(金属組織)の断面顕微鏡写真である。

【図9】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られた試料の断面(金属組織)の顕微鏡写真である。

【図10】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られた試料の断面(金属組織)のSEM写真である。

【図11】実施例1において放電析出により得られたWC-Fe被覆層にパルス放電加工(仕上げ加工)を行って得られた試料断面の表面からのビッカース硬さ(Hv)の分布を示す図である。

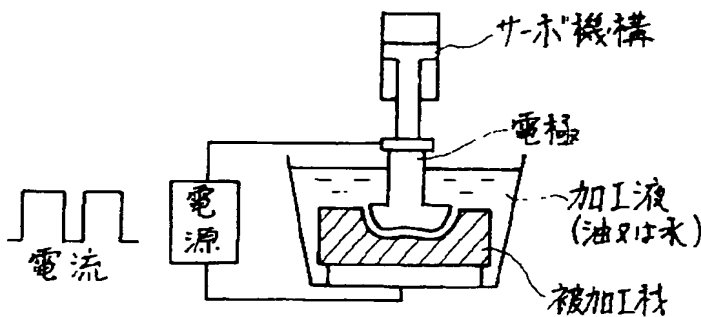
【図12】実施例2における被覆材料の積層要領を説明する図である。

【図13】実施例3における被覆材料の積層要領を説明する図である。

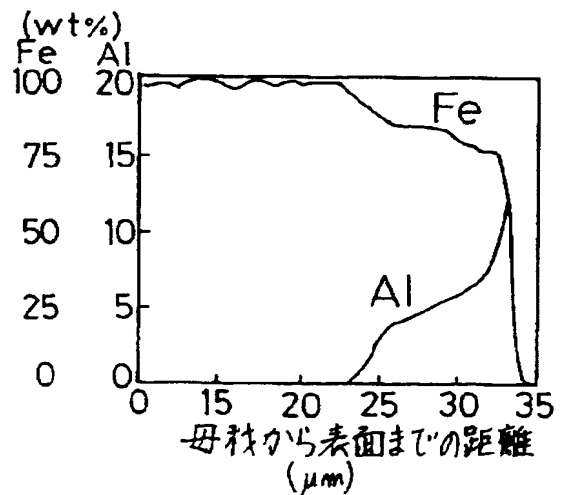
【図14】実施例4において放電加工及び溶射により得られるキャビティ形状を示す図である。

【図15】実施例4においてパルス放電加工後のキャビティ形状を示す図である。

【図1】

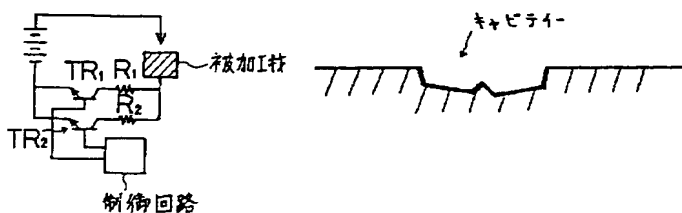


【図2】



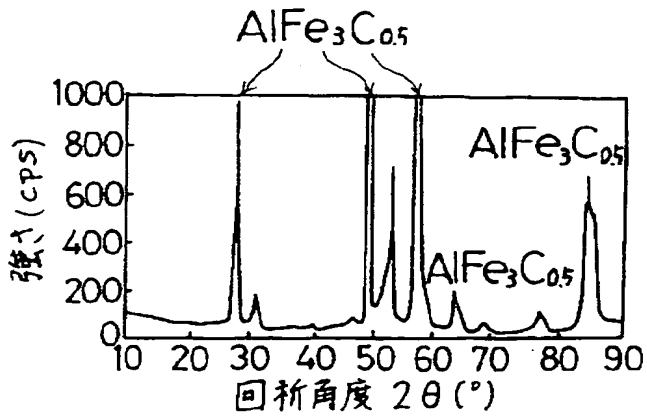
【図5】

【図15】

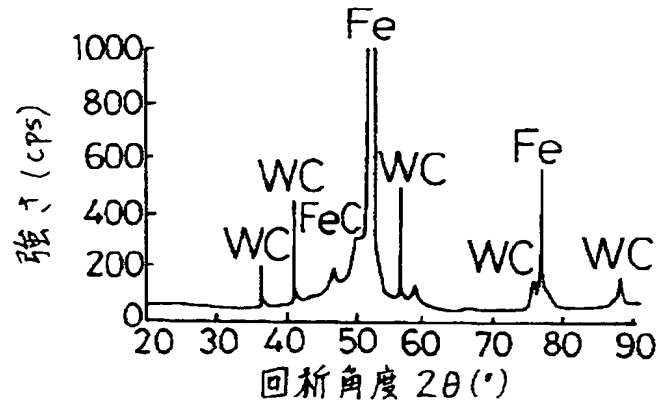




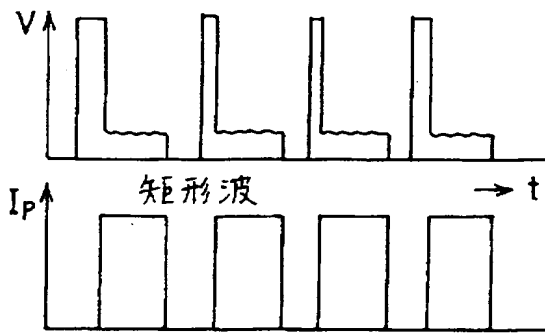
【図3】



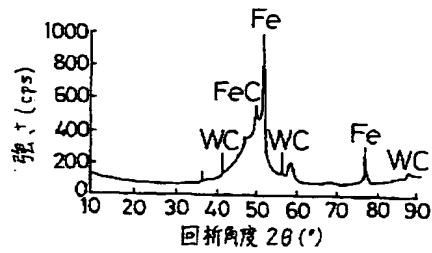
【図4】



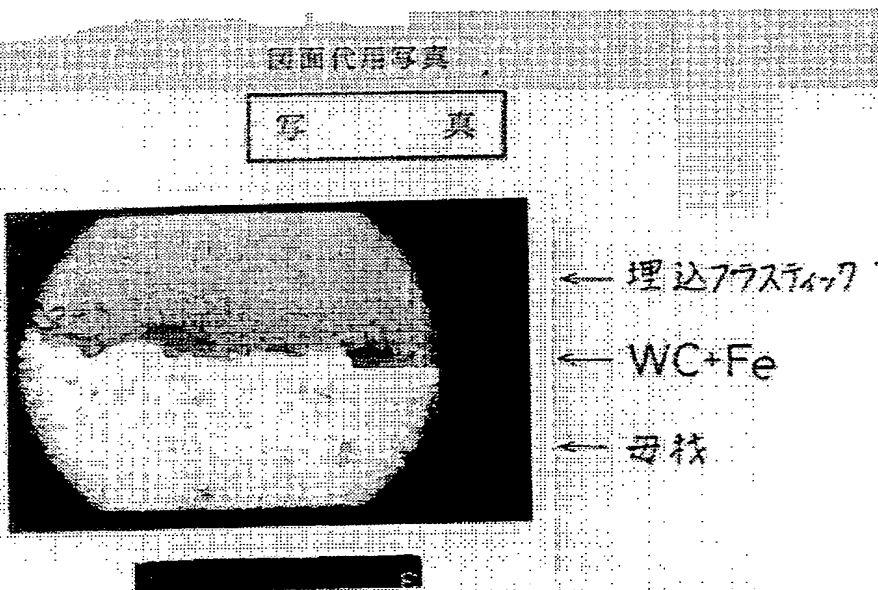
【図6】



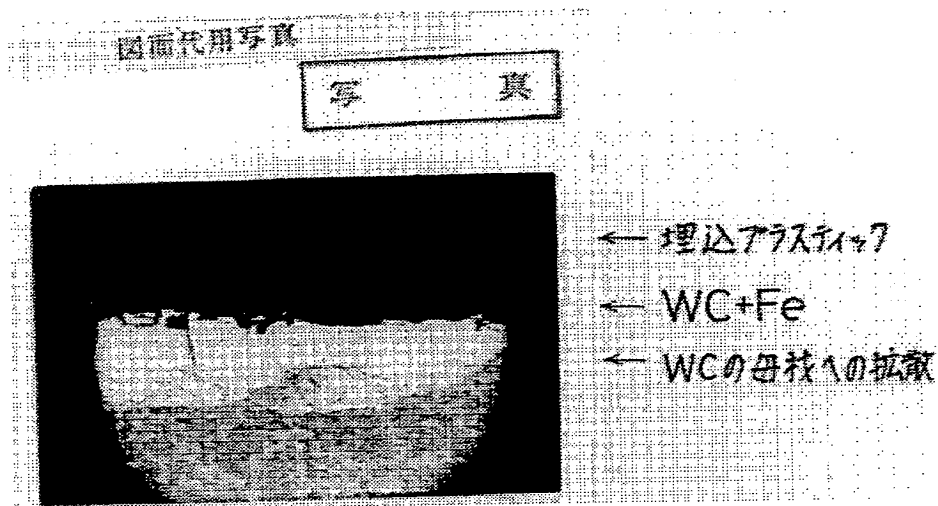
【図7】



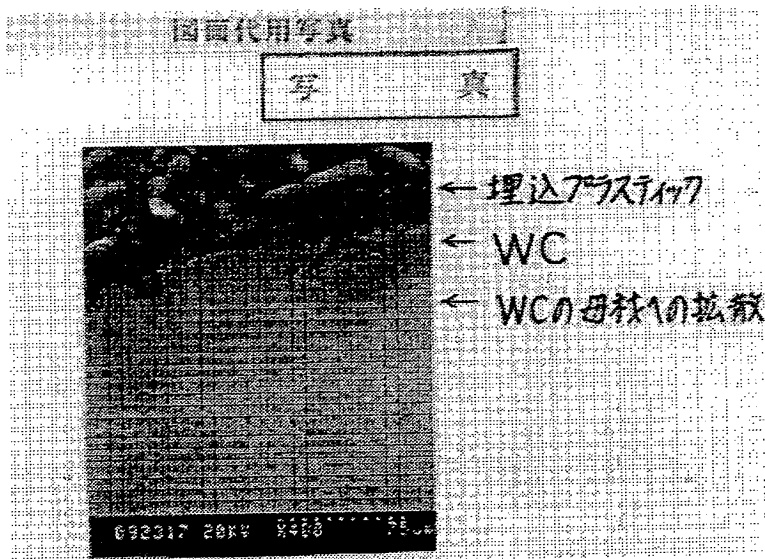
【図8】



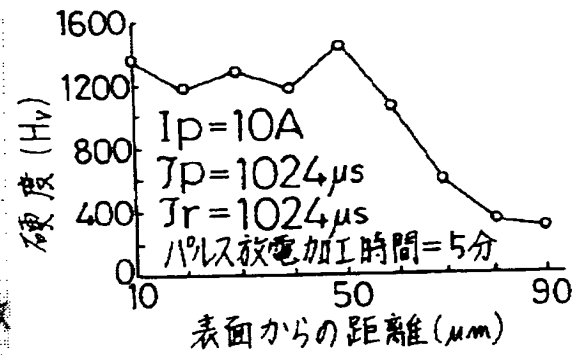
【図9】



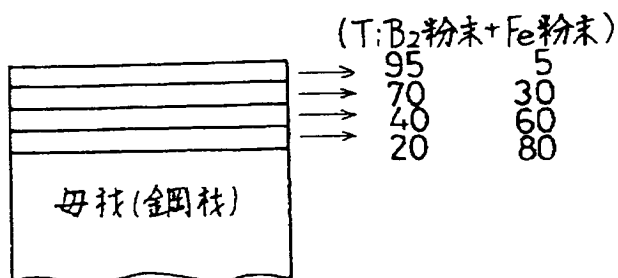
【図10】



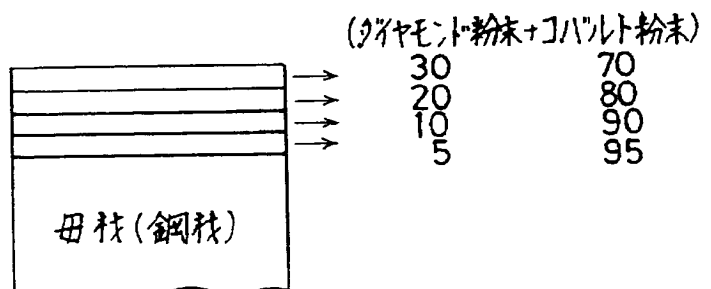
【図11】



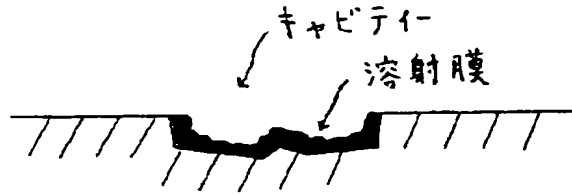
【図12】



【図13】



【図14】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年2月15日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0042】なお、上記実施例では、被覆材料の被覆手段として放電析出や溶射法を利用したが、電着法、低温蒸着法などの他の手段も利用でき、また各種被覆手段を組み合わせる利用できることは言うまでもない。また、放電析出加工(1次加工)と放電再溶融加工(2次加工)を同一条件で或いは異なる条件で複数回繰り返すことができることも言うまでもなく、以下にその実施例を示す。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0043】

【実施例5】本例は放電析出加工(1次加工)と放電再溶融加工(2次加工)をそれぞれ1回ずつ行うことを1回の工程と数え、これを複数回繰り返した一例である。放電析出加工(1次加工)による母材被覆後にパルス放電再溶融加工(2次加工)を1回行っただけでは、部分的に表面層が吹き飛ばされて母材表面が露出する部分が生じたり、或いは厚い表面処理層を形成することができない場合に適用すると効果的である。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0044】まず、1回目のパルス放電析出加工(1次加工)の加工条件は、電極材料：粉体電極(実施例1に用いたWC-Fe電極と同じ)、電極極性：マイナス、 $I_p$ ：25A、 $\tau_p$ ：8 $\mu$ sec、 $\tau_r$ ：512 $\mu$ sec、加工時間：5分の条件とし、2回目のパルス放電再溶融加工

(2次加工)の加工条件は、電極材料：銅電板、電極極性：マイナス、 $I_p$ ：15A、 $\tau_p$ ：1024 $\mu$ s、 $\tau_r$ ：1024 $\mu$ s、加工時間：7分の条件とした。他の条件は実施例1と同様である。そして、実施例1と同様の要領で放電析出により母材表面にWC-Feの堆積合金層を形成した後、2次加工を行うという工程を5回繰り返した。図16に光学顕微鏡による試料の断面写真を、図17にX線回折による分析結果を示す。図16より厚さ約50 $\mu$ mの様な広がり堆積層が確認された。また図17よりWCの存在が確認された。試料の断面の硬さを測定したところ、平均で約Hv1650であり、非常に硬度の高いことが確認された。なお、図18は、母材被覆と、前記2次加工条件によるパルス放電再溶融加工をそれぞれ1回ずつ行った場合の試料の光学顕微鏡による断面写真であり、表面処理層が途切れて一様でない状態を示している。図19は1次加工後のX線回折による分析結果である。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】追加

## 【補正内容】

【0045】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、母材の寸法変化、硬度(強度)低下、皮膜剥離等の欠点がなく、しかも十分な厚みで耐食性、耐熱性等々の所望の表面特性を有する緻密で強硬な被覆層を容易に形成することができる。例えば、高温用タービンブレードの高温ガス又は蒸気射突部や、高温溶融金属湯を鋳込むダイキャビティ部分、溶湯鍛造金型のショットブラストノズル部分やその他の部分(例えば射出成形機管部分など)、また鋼製金型の切刃部分のみにファイナセラミックスをコーティングする等に利用できる。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】追加

## 【補正内容】

【0046】 また、母材上に表面まで組成が徐々に変化するいわゆる傾斜機能膜を持った傾斜機能材料も安価に製造できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図16

【補正方法】追加

【補正内容】

【図16】 実施例5において放電析出(1次加工)とパルス放電再溶融加工(2次加工)を5回繰り返して得られた試料(金属組織)の断面の顕微鏡写真( $\times 160$ )である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図17

【補正方法】追加

【補正内容】

【図17】 実施例5において1次加工と2次加工の工程を繰り返して得られた試料のWC-Fe被覆層のX線回折結果を示す図である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図18

【補正方法】追加

【補正内容】

【図18】 実施例5において1次加工と2次加工の工程をそれぞれ1回として得られた試料(金属組織)の断面の顕微鏡写真( $\times 160$ )である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図19

【補正方法】追加

【補正内容】

【図19】 実施例5において1次加工後の試料のX線回折結果を示す図である。

【手続補正10】

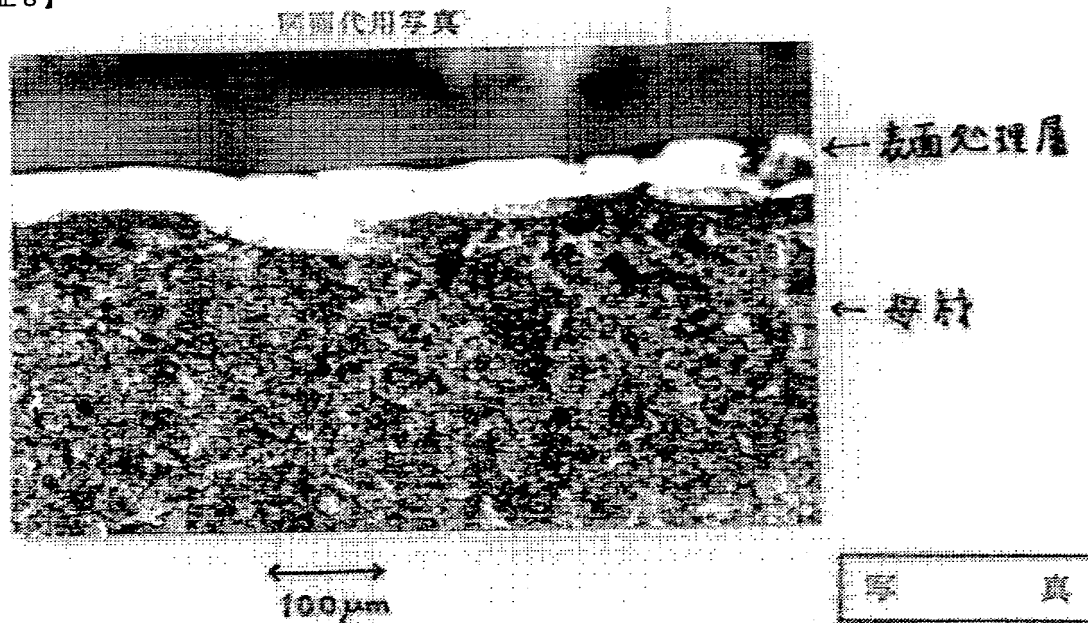
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図16

【補正方法】追加

【補正内容】

【図16】



【手続補正11】

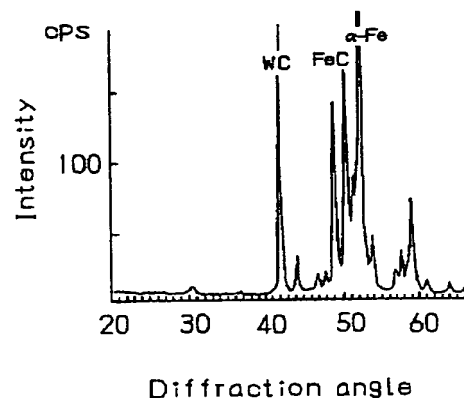
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図17

【補正方法】追加

【補正内容】

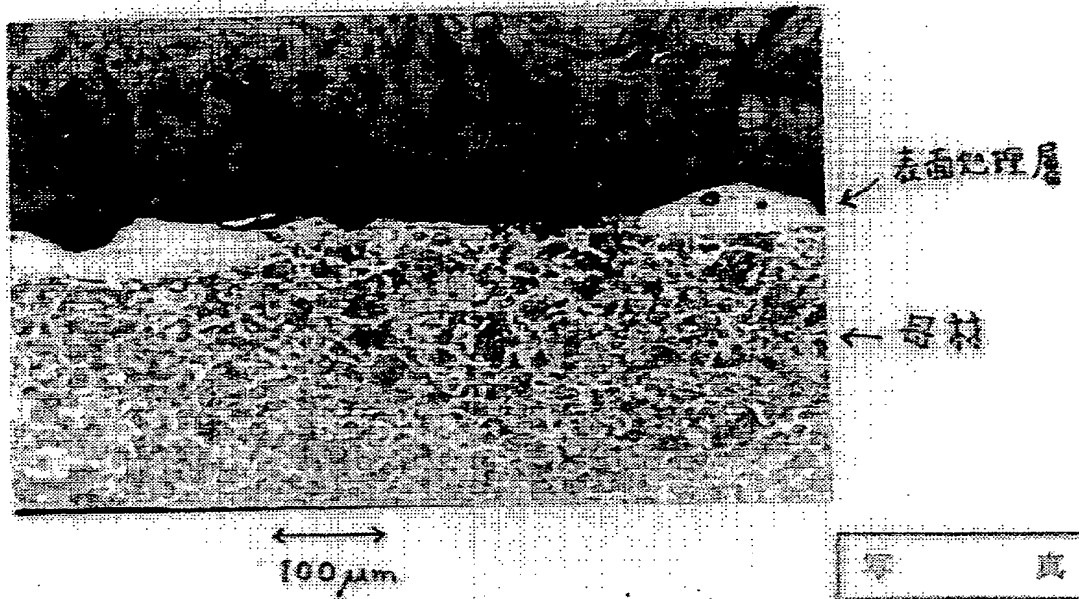
【図17】



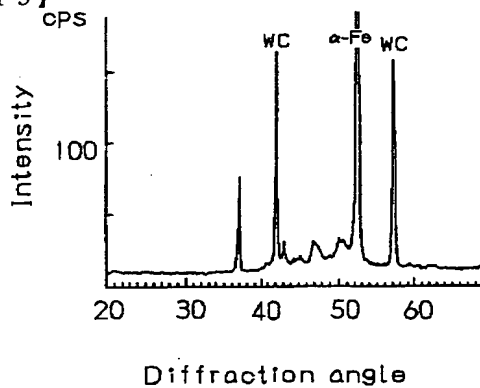
【手続補正12】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図18

【補正方法】追加  
 【補正内容】  
 【図18】

図面代用写真



【手続補正13】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図19  
 【補正方法】追加  
 【補正内容】  
 【図19】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
 C 25 D 5/50

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**